

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

BEST AVAILABLE COPY

PUBLICATION NUMBER : 11292888
PUBLICATION DATE : 26-10-99

APPLICATION DATE : 03-04-98
APPLICATION NUMBER : 10129407

APPLICANT : KOJUNDO CHEM LAB CO LTD;

INVENTOR : KADOKURA HIDEKIMI;

INT.CL. : C07F 15/00 C23C 16/18

TITLE : ETHYLCYCLOPENTADIENYL (1, 5-CYCLOOCTADIENE) IRIIDIUM AND ITS
PRODUCTION AND PRODUCTION OF IRIIDIUM-CONTAINING THIN FILM USING THE
SAME

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an Ir compound which is a liquid at room temperature and which is useful for forming Ir or IrO₂ films used as thin films for the electrodes of semiconductor devices by a chemical gaseous phase growth method (CVD method), to provide a method for producing the compound, and to provide a method for forming the film from the compound.

SOLUTION: New ethylcyclopentadienyl(1,5-cyclooctadiene)iridium (C₂H₅C₅H₄) Ir(C₈H₁₂). The new compound is liquid at room temperature, has a sufficient vapor pressure at approximately 100°C, can thereby quantitatively be fed by a gas bubbling method or a liquid mass flow controller method, and can be thermally decomposed on a 300°C substrate to form a pure Ir thin film in a low oxygen fractional pressure atmosphere. The compound can be produced in the maximum yield by reacting bis(1, 5-cyclooctadiene)chloroiridium) with sodium ethylcyclopentadienide in a solvent.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-292888

(43) 公開日 平成11年(1999)10月26日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 7 F 15/00

C 0 7 F 15/00

E

C 2 3 C 16/18

C 2 3 C 16/18

審査請求 未請求 請求項の数 3 書面 (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平10-129407

(22) 出願日

平成10年(1998) 4 月 3 日

(71) 出願人 000143411

株式会社高純度化学研究所

埼玉県坂戸市千代田 5 丁目 1 番 28 号

(72) 発明者 門倉 秀公

東京都豊島区千川町 1 丁目 25 番 7 号 203 室

(54) 【発明の名称】 エチルシクロペンタジエニル (1, 5-シクロオクタ ジエン) イリジウムとその製造方法及び
それを用いた イリジウム含有薄膜の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 半導体装置の電極用薄膜として、Ir、Ir
O₂ 膜をCVD法でつくるための室温で液体のIr化合物
とその製造方法およびその化合物を用いて膜をつくる
方法を提供することである。

【解決手段】 新規化合物であるエチルシクロペンタジ
エニル (1, 5-シクロオクタジエン) イリジウム (C
₂ H₅ C₅ H₄) Ir (C₈ H₁₂) は、室温で液体で
あり、100℃付近で十分な蒸気圧を有しているので、
CVD原料として、ガスバブリングないし液体マスフ
ローコントローラーにより定量的に供給でき、低酸素分圧
雰囲気中、300℃の基板上で熱分解し、純Ir薄膜を
形成することができた。該化合物は、ビス (1, 5-シ
クロオクタジエンクロロイリジウム) とナトリウムエチ
ルシクロペンタジエニドを溶媒中で反応させて高収率で
製造できた。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチルシクロペンタジエニル（1，5-シクロオクタジエン）イリジウム。

【請求項2】 ビス（1，5-シクロオクタジエンクロイリジウム）とナトリウムエチルシクロペンタジエニドを溶媒中で反応させるエチルシクロペンタジエニル（1，5-シクロオクタジエン）イリジウムの製造方法。

【請求項3】 イリジウム含有薄膜を化学気相成長によりつくする方法で、加熱した基板をエチルシクロペンタジエニル（1，5-シクロオクタジエン）イリジウムと接触させることを特徴とするイリジウム含有薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エチルシクロペンタジエニル（1，5-シクロオクタジエン）イリジウム（ $C_2H_5C_5H_4Ir(C_8H_{12})$ ）とその製造方法及びそれを用いて化学気相成長法（以下CVD法と表す）によりイリジウム含有薄膜を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、ULSIの高集積化に伴い、キャパシターとして高誘電率の（Ba，Sr） TiO_3 薄膜、強誘電体のPb（Zr，Ti） O_3 薄膜などが開発されつつある。この電極として、Irおよび／または IrO_2 薄膜が検討されている。該Ir薄膜の製法としては、Ir金属のスパッタリングが多く用いられ、 TrO_2 薄膜の製法としてはIr金属の反応性スパッタリングが多く用いられているが、より微細化した場合のステップカバレージや量産性への対応として、CVD法が期待されている。CVD法に用いる揮発性のIr化合物としては、トリス（ジヒバロイルメタナート）イリジウム $Ir(dpm)_3$ やトリス（アセチルアセトナート）イリジウム $Ir(acac)_3$ やシクロペンタジエニル（1，5-シクロオクタジエン）イリジウム（ $C_5H_5Ir(C_8H_{12})$ ）やメチルシクロペンタジエニル（1，5-シクロオクタジエン）イリジウム（ $CH_3C_5H_4Ir(C_8H_{12})$ ）などが検討されている。

【0003】平成7年春季第42回応用物理学関係連合講演会講演予稿集p491，30-p-D-14（中林ら）では、CVD法で原料として $Ir(dpm)_3$ を用い、500～600℃のSi基板上にIrを成膜し、その後空气中、600℃で熱処理して、 IrO_2 としたことが開示されている。しかし $Ir(dpm)_3$ は融点235℃の室温では固体結晶であり、0.1Torrの蒸気圧は150℃付近であり、昇華による供給となる。

【0004】平成7年秋季第56回応用物理学会学術講演会講演予稿集p400，27p-ZG-3（老月ら）では、CVD法で原料として $Ir(acac)_3$ を用

い、400℃のMgO基板上に IrO_2 を成膜したことが開示されている。しかし $Ir(acac)_3$ は融点269℃の室温では固体結晶であり、0.1Torrの蒸気圧は180℃付近であり、昇華による供給となる。

【0005】J. B. Hoke, E. W. Stearn and H. H. Murray, J. Mater. Chem. Vol. 1, 551 (1991) には、95℃に保った（ C_5H_5 ） $Ir(C_8H_{12})$ や（ $CH_3C_5H_4$ ） $Ir(C_8H_{12})$ からの蒸気を水素ガスに同伴させ、120℃の溶融シリカ基板に炭素1原子%以下のイリジウム金属の膜をCVD法で形成したことが開示されている。更には、80℃に保った（ C_5H_5 ） $Ir(C_8H_{12})$ や（ $CH_3C_5H_4$ ） $Ir(C_8H_{12})$ からの蒸気を酸素分圧1.3Torr下で酸化し、270℃の基板に炭素と酸素が1原子%以下のイリジウムの膜をCVD法で形成したことが開示されている。

【0006】USP5130172では、100℃以下の加熱で得られた L_nMR_m で表される有機金属化合物の蒸気を、190℃以下の加熱基板にさらし、次いで、100℃以下で水素ガスにさらし、該有機金属と水素を反応させ、金属膜をコーティングするプロセスが開示されている。ここで、 L_nMR_m において、Lは、水素、エチレン、アリル、メチルアリル、ブタジエニル、ペンタジエニル、シクロペンタジエニル、メチルシクロペンタジエニル、シクロヘキサジエニル、ヘキサジエニル、シクロヘプタトリエニル、またはこれらの誘導体で、炭素数5より小さいアルキル側鎖を少なくとも一つ持つものを表し、Mは、容易に二つの酸化状態をサイクルでき、かつ炭化水素配位子を触媒水添できる金属を表し、Rは、メチル、エチル、プロピル、ブチルを表し、nは、0から金属の価数までの整数で、mは、0から金属の価数までの整数で、かつ（n+m）が金属の価数となる。化合物名を特定したクレームに記載されたTr化合物は、トリアリルイリジウム（ C_3H_5 ） $_3Ir$ 、シクロペンタジエニル（ヘキサジエン）イリジウム（ $C_5H_5Ir(C_6H_{10})$ ）、シクロペンタジエニル（シクロヘキサジエン）イリジウム（ $C_5H_5Tr(C_6H_8)$ ）、ペンタメチルシクロペンタジエニルイリジウムビス（エチレン）（ $C_5(CH_3)_5Ir(C_2H_4)_2$ ）である。

【0007】上記の化合物のうちで、融点が文献 Dictionary of Organometallic Compounds, Vol. 2 (2nd Ed. 1996, Chapman & Hall) などに記載されているものを挙げると表1となる。表1からわかるように、すべての化合物は室温25℃で固体である。

【0008】

【表1】

化合物の融点一覧表

化合物	化学式	融点 (°C)
トリス(アセチルアセトナート)イリジウム	$\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$	269
トリス(ジヒポロイメタナート)イリジウム	$\text{Ir}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$	235
シクロペンタジエニル(シクロオクタジエン)イリジウム	$(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})$	122-127
メチルシクロペンタジエニル(シクロオクタジエン)イリジウム	$(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})$	40
トリアリルイリジウム	$\text{Ir}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$	65
シクロペンタジエニル(シクロヘキサジエン)イリジウム	$(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_8)$	固体
ヘンタメチルシクロペンタジエニルイリジウムビス(エチレン)	$(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$	79-84

【0009】CVD法において、原料化合物を昇華で供給する方式は、液体で供給する方式やキャリアガスのバブリングによる液体の蒸発で供給する方式に比べ、定量性、制御性、量産性が劣っている。また加熱して液体にできれば、蒸発で供給できるためかなり制御性が向上する。しかし、それでも室温で液体の化合物を使う場合に比べ、使用できる方式や装置に制約が付く。そのため室温で液体であり、加熱して充分な蒸気圧を有する原料化合物が求められている。しかしCVD法でIrの薄膜を形成でき、室温25℃で液体でかつ蒸気圧を有する化合物は公知でない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、CVD法でIr、 IrO_2 薄膜を形成する際、室温25℃で液体で、かつ充分な蒸気圧を有する化合物を開示し、それを用いてCVDを行いIr、 IrO_2 薄膜をつくる方法を提供することである。さらにその化合物の製造方法を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者は、長年有機金属化合物の合成およびそれを用いたCVDを研究してきた。上記課題を解決するために、未公知のエチルシクロペンタジエニル(1, 5-シクロオクタジエン)イリジウム($\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4$)Ir(C_8H_{12})を合成し、精製し、融点、蒸気圧を測定したところ、好ましい物性であり、さらにそれを用いてCVDでIr、 IrO_2 膜を作ったところ、安定して良好な膜が得られることを見だし本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、Ir、 IrO_2 膜をCVD法でつくるための室温25℃で液体の原料として、エチルシクロペンタジエニル(1, 5-シクロオクタジエン)イリジウム($\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4$)Ir(C_8H_{12})を見出したことによ

る。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の化合物はエチルシクロペンタジエニル(1, 5-シクロオクタジエン)イリジウム($\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4$)Ir(C_8H_{12})である。本発明は、量産性に優れた上記化合物の製造方法である。その原型は、J. B. Hoke, E. W. Stern and H. H. Murray, J. Mater. Chem. Vol. 1, 551 (1991)に開示されたメチルシクロペンタジエニル(1, 5-シクロオクタジエン)イリジウムの合成法である。それはTHF中で、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)グロイリジウム($(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{IrCl}$)₂とナトリウムメチルシクロペンタジエニドNa($\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$)を-78℃から室温で攪拌反応させ、回収し、昇華すると、Irについて81%の収率で、メチルシクロペンタジエニル(1, 5-シクロオクタジエン)イリジウム($\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$)Ir(C_8H_{12})が得られることを開示している。

【0013】本発明者は、Hokeらの方法において、ナトリウムメチルシクロペンタジエニドの代わりに、ナトリウムエチルシクロペンタジエニドを用いて同様な条件で反応させれば目的のエチルシクロペンタジエニル(1, 5-シクロオクタジエン)イリジウム($\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4$)Ir(C_8H_{12})が得られることを見出した。

【0014】反応後、THF溶媒を減圧留去し、生成している粘ちょう物から目的物をヘキサンで抽出し、ヘキサンを減圧留去し、ついで真空蒸留すると(105℃/0.3 Torr)淡黄色の液体が得られた。この液体を、Ir含有量分析、CH分析および¹H-NMR分析からエチルシクロペンタジエニル(1, 5-シクロオク

タジエン)イリジウム($C_2H_5C_5H_4$)Ir(C_8H_{12})と同定した。融点は $14^\circ C$ で過冷却しやすい液体であり、室温での粘度は約20cP程度である。空气中で安定で水と反応しにくい。熱安定性が高く、Ar雰囲気1気圧下のTG-DTAによれば、 $260^\circ C$ で100%蒸発した。

【0015】本発明は、電子材料の原料として使い得る高純度のエチルシクロペンタジエニル(1,5-シクロオクタジエン)イリジウム($C_2H_5C_5H_4$)Ir(C_8H_{12})を合成する方法でもある。

【0016】本発明は、エチルシクロペンタジエニル(1,5-シクロオクタジエン)イリジウム($C_2H_5C_5H_4$)Ir(C_8H_{12})を用いて、CVD法でIr含有薄膜をつくる方法でもある。この化合物を $80\sim 150^\circ C$ 程度に保ち、この液に減圧下でキャリアガスをバブリングさせ蒸発同伴させ、熱分解反応器中に送り、水素雰囲気中 $100\sim 500^\circ C$ の基板上で熱分解させるとIr薄膜が形成できる。また、低酸素分圧中 $250\sim 500^\circ C$ の基板上で熱分解させるとIr薄膜が形成できる。バブリングで蒸発供給する代わりに、液体マスフローコントローラーで供給して蒸発させる方式も可能である。

【0017】本発明でIr薄膜を形成する第一の方法は、水素雰囲気下、 $100\sim 500^\circ C$ の基板上で熱分解する方法である。水素雰囲気下で得られるIr薄膜は、きれいな鏡面で、炭素取り込みの少ない金属膜である。IrO₂薄膜を得るには、 $550^\circ C$ 以上で酸素ガス共存下に熱分解するか、Ir薄膜を形成後、酸素を含んだ雰囲気中で $550^\circ C$ 以上で熱処理することによって得られる。

【0018】本発明でIr薄膜を形成する第二の方法は、低圧酸素雰囲気下、 $250\sim 500^\circ C$ の基板上で熱分解する方法である。低圧酸素雰囲気下で得られるIr薄膜は、きれいな鏡面で、炭素や酸素の取り込みの少ない金属膜である。この方法は、還元雰囲気を嫌う化合物

の上に膜付けする時に好都合である。

【0019】

【実施例1】エチルシクロペンタジエニル(1,5-シクロオクタジエン)イリジウム($C_2H_5C_5H_4$)Ir(C_8H_{12})の製造リフラックスコンデンサー、温度計、滴下ロート、攪拌羽根を備えた500ml四口フラスコを真空置換しアルゴン雰囲気とし、THF350mlを仕込み、次いで、ビス(1,5-シクロオクタジエン)クロロイリジウム[(C_8H_{12})IrCl]₂ 16.8g(25.0mmol)を仕込み溶解させた。この反応フラスコを $-78^\circ C$ に冷却し、攪拌しながら、滴下ロートからナトリウムエチルシクロペンタジエニドNa($C_2H_5C_5H_4$) 7.2g(62.0mmol)のTHF溶液31mlを添加した。 $-78^\circ C$ で30分攪拌後、徐々に室温まで昇温し、室温で30分攪拌した。次いで、減圧下で溶媒類を留去し、残った粘ちょう物にヘキサン300mlを加え溶解した。少量の沈澱物を濾過により除き、ヘキサンを留去し、約0.3Torrで真空蒸留すると、 $100\sim 110^\circ C$ の留分として淡黄色の液体が15.2g得られた。この液体は、以下の同定により、エチルシクロペンタジエニル(1,5-シクロオクタジエン)イリジウム($C_2H_5C_5H_4$)Ir(C_8H_{12})であり、38.6m.molに相当し、収率77%であった。

【0020】同定

(1) Ir分析値 50.8wt%(理論値 48.84wt%)

(2) CH分析 C45.36wt% H5.42wt%(理論値 C45.78wt% H5.38wt%)

(3) ¹H-NMR

装置 BRUKER AC300P(300MHz)

溶媒 CD₂C₁₂ 方法 1D

スペクトルと帰属

δ_H (ppm)	プロトン数	帰属
1.15	3H	CH ₃ ; Et
1.76	4H	CH ₂ ; Cyclooctadiene
2.01	4H	CH ₂ ; Cyclooctadiene
2.25	2H	CH ₂ ; Et
3.58	4H	CH; Cyclooctadiene
4.88~5.32	4H	CH; Cyclopentadienyl

【0021】物性と純度

(4) 融点 $14^\circ C$ 過冷却しやすい

(5) 蒸気圧 $100\sim 110^\circ C/0.3Torr$

(6) 密度 約 1.5g/cm³

(7) 粘度 約20cP(室温)

(8) 反応性 空気、水とは反応せず安定

(9) 熱安定性 $150^\circ C$ で安定

(10) TG-DTA

測定条件; Ar1気圧下、試料重量 12.67mg、

昇温速度 $10.0^\circ C/min$

結果; 約 $130^\circ C$ から減量が開始し、 $240^\circ C$ で50%、 $260^\circ C$ で100%減量した。

(11) 純度

不純物分析値(単位ppm)

Fe 1, Al <1, Si 3, Na <1, Ca 1.

上記のとおり高純度であった。

【0022】

【実施例2】エチルシクロペンタジエニル(1, 5-シクロオクタジエン)イリジウム($C_2H_5C_5H_4$)Ir(C_8H_{12})を用いたCVD法による純Ir薄膜の製造原料容器および熱分解反応器の全系をロータリー真空ポンプと圧力調節弁で10 Torrの減圧に保った。エチルシクロペンタジエニル(1, 5-シクロオクタジエン)イリジウム($C_2H_5C_5H_4$)Ir(C_8H_{12}) 13gを充填した原料容器を100℃の恒温槽に入れ、キャリアーガスArを10 sccmでバブリングし、このガスにエチルシクロペンタジエニル(1, 5-シクロオクタジエン)イリジウムを蒸発同伴させ、熱分解反応器に導入した。同時に酸素ガス20 sccmも熱分解反応器に導入した。熱分解反応器中では300℃に加熱された石英基板がセットされており、エチルシクロペンタジエニル(1, 5-シクロオクタジエン)イリジウムがこの基板上において分解し、純Ir薄膜が30分間で60 nmの厚みに形成された。XRDより、金属Irであることを同定した。その膜を溶解し、金属不純物をICP発光分析で分析したが、Ir以外の金属不純物は検出されなかった。

【0023】

【実施例3】エチルシクロペンタジエニル(1, 5-シクロオクタジエン)イリジウム($C_2H_5C_5H_4$)Ir(C_8H_{12})を用いたCVD法による純Ir薄膜の製造原料容器および熱分解反応器の全系をロータリー真空ポンプと圧力調節弁で10 Torrの減圧に保った。エチルシクロペンタジエニル(1, 5-シクロオクタジエン)イリジウム($C_2H_5C_5H_4$)Ir(C_8H_{12})

12) 13gを充填した原料容器を100℃の恒温槽に入れ、キャリアーガスArを10 sccmでバブリングし、このガスにエチルシクロペンタジエニル(1, 5-シクロオクタジエン)イリジウムを蒸発同伴させ、熱分解反応器に導入した。同時に酸素ガス20 sccmも熱分解反応器に導入した。熱分解反応器中では300℃に加熱された石英基板がセットされており、エチルシクロペンタジエニル(1, 5-シクロオクタジエン)イリジウムがこの基板上において分解し、純Ir薄膜が30分間で60 nmの厚みに形成された。XRDより、金属Irであることを同定した。その膜を溶解し、金属不純物をTCP発光分析で分析したが、Ir以外の金属不純物は検出されなかった。

【0024】

【実施例4】エチルシクロペンタジエニル(1, 5-シクロオクタジエン)イリジウム($C_2H_5C_5H_4$)Ir(C_8H_{12})を用いたCVD法による純IrO₂薄膜の製造

実施例3において、形成した純Ir薄膜を600℃で酸素雰囲気にすると、IrO₂薄膜となった。同定はXRDで行った。

【0025】

【発明の効果】本発明のエチルシクロペンタジエニル(1, 5-シクロオクタジエン)イリジウム($C_2H_5C_5H_4$)Ir(C_8H_{12})は室温で液体であり、100℃付近で充分な蒸気圧を有しているので、CVD原料として、ガスバブリングないし液体マスフローコントローラーにより定量的に供給でき、熱分解で基板上にIr含有薄膜を形成することができる。本発明により、量産性に優れたCVD法で純IrやIrO₂の薄膜を形成できる。